

УДК 620.22:620.187.22:534.442.3

СТРУКТУРА ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ З AlCuNiFeCr І AlCuNiFeCrTi ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ, ОТРИМАНИХ ЕЛЕКТРОННО- ПРОМЕНЕВИМ НАПЛАВЛЕННЯМ

д.т.н., проф. О.І. Юркова, м.н.с. В.В. Чернявський, к.т.н. М.О. Сисосів,
студ. Курасова М.О.

Національний технічний університет України «КПІ», Інженерно – фізичний факультет, кафедра ВТМтаПМ
E-mail: yadiky13@gmail.com

Методами рентгеноструктурного аналізу, скануючої електронної мікроскопії та мікромеханічних випробувань встановлено, що в результаті електронно-променевого наплавлення на сталеву підкладку багатокомпонентних еквіатомних порошкових сумішей систем Al-Cu-Ni-Fe-Cr та Al-Cu-Ni-Fe-Cr-Ti відбувається утворення високоентропійних покриттів, які складаються з твердих розчинів з ОЦК і ГЦК структурою та мають значно вищу твердість порівняно з вихідними компонентами

Проблема підвищення надійності та довговічності деталей машин та механізмів шляхом цілеспрямованої зміни структури та властивостей поверхні є актуальним напрямком сучасного матеріалознавства. Помітне місце у вирішенні вказаної проблеми належить методам та технологіям зміни властивостей поверхневого шару шляхом нанесення захисних зміцнювальних покриттів з нових перспективних матеріалів. До таких матеріалів відносяться високоентропійні сплави (ВЕС), перші відомості про які появились в зарубіжних публікаціях у 2004 році [1, 2]. Висока ентропія змішування різних металевих елементів з концентрацією, близькою до еквіатомної, може значно зменшити вільну енергію Гіббса і стабілізувати тверді розчини з простою кристалічною структурою і хорошою комбінацією властивостей [1- 4]. Таким чином, в ВЕС, з одного боку, появляється можливість формування і збереження багатеlementного твердого розчину заміщення як безпосередньо після його кристалізації, так і при подальшій термічній обробці, а з іншого – в твердому стані сплав придбає унікальні поєднання фізико-механічних характеристик. ВЕС можуть застосовуватися в умовах підвищених температур, ударних, динамічних навантажень, тертя, та інших екстремальних експлуатаційних умовах [4, 5]. На сьогодні ця тема мало розроблена, але, дуже перспективна.

Метою роботи є дослідження структури, фазового складу та механічних властивостей високоентропійних покриттів з багатокомпонентних AlCuNiFeCr та AlCuNiFeCrTi сплавів, отриманих електронно-променевим наплавленням.

В якості вихідної сировини для покриттів обрано порошки Cu, Ni, Al, Fe, Cr та Ti з чистотою $> 99,8 \%$ і розміром частинок приблизно 50 мкм в рівних мольних долях. Компоненти покриттів обирали виходячи з умов формування стабільних твердих розчинів у багатокомпонентних ВЕС у відповідності з [6, 7]: висока ентропія змішування ($\Delta S_{\text{mix}} > 11 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$), яка є домінуючим фактором, що контролює їх формування; ентальпія змішування - $22 < \Delta H_{\text{mix}} < 7 \text{ кДж/моль}$; незначна різниця атомних радіусів δ складових елементів ($\delta < 8,5 \%$). Дані розрахунків вказаних параметрів, а також значення концентрації валентних електронів (КВЕ) для AlCuNiFeCr і AlCuNiFeCrTi покриттів зведено в табл. 1. Значення КВЕ знаходяться в діапазоні від 6,87 до 8, що вказує на формування в покриттях твердих розчинів як з ОЦК, так і ГЦК структурою.

Змішування порошків вихідних компонентів проводилось протягом 5 хв. в планетарному млині. Пресування шихти на сталеву підкладку проводилось на гідравлічному пресі при тиску 200 МПа/см². Електронно-променеве наплавлення проводили в електронно-променевої установці ЕЛА-6 з наступними параметрами наплавлення: струм зварювання – 16 мА; струм фокусування – 500 мА; форма електронно-променевого пучка – лінія; швидкість переміщення – 5 мм/хв. Покриття досліджували методами мікроструктурного, мікрорентгеноспектрального та рентгеноструктурного аналізу за стандартними методиками

за допомогою скануючого електронного мікроскопу-мікроаналізатора РЕММА-101А та рентгенівського дифрактометра Ultima IV, Rigaku. Параметри кристалічних ґраток α ОЦК- і ГЦК-твердих розчинів розраховували за положенням центрів тяжіння дифракційних максимумів $(211)\beta$ та $(311)\alpha$, відповідно (рис. 1). Мікротвердість покриттів за Віккерсом, HV , визначали на мікротвердомірі ПМТ-3 при навантаженні $F = 1,5$ Н за стандартною методикою.

Таблиця 1.

Ентропія змішування, ΔS_{mix} , ентальпія змішування, ΔH_{mix} , різниця атомних радіусів, δ , та концентрація валентних електронів, КВЕ, для AlCuNiFeCr і AlCuNiFeCrTi покриттів

Покриття	ΔS_{mix} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	ΔH_{mix} , кДж/моль	δ , %	КВЕ, ел/ат
AlCuNiFeCr	13,37	-4	4,99	7,6
AlCuNiFeCrTi	14,89	-14,65	6,48	7

Дифракційна картина вихідних Al-Cu-Ni-Fe-Cr та Al-Cu-Ni-Fe-Cr-Ti сумішей представляє суперпозицію рефлексів чистих компонентів (рис. 1а). На рис. 1б наведено спектри рентгенівської дифракції AlCuNiFeCr та AlCuNiFeCrTi покриттів. Необхідне відмітити, що дифракційні максимуми від покриттів (рис. 1 б), особливо для AlCuNiFeCrTi сплаву, мають низьку інтенсивність відносно фону, також вони сильно розширені. Це є наслідком значного спотворення кристалічної решітки твердих розчинів, що викликане різними розмірами атомних радіусів складових елементів [8].

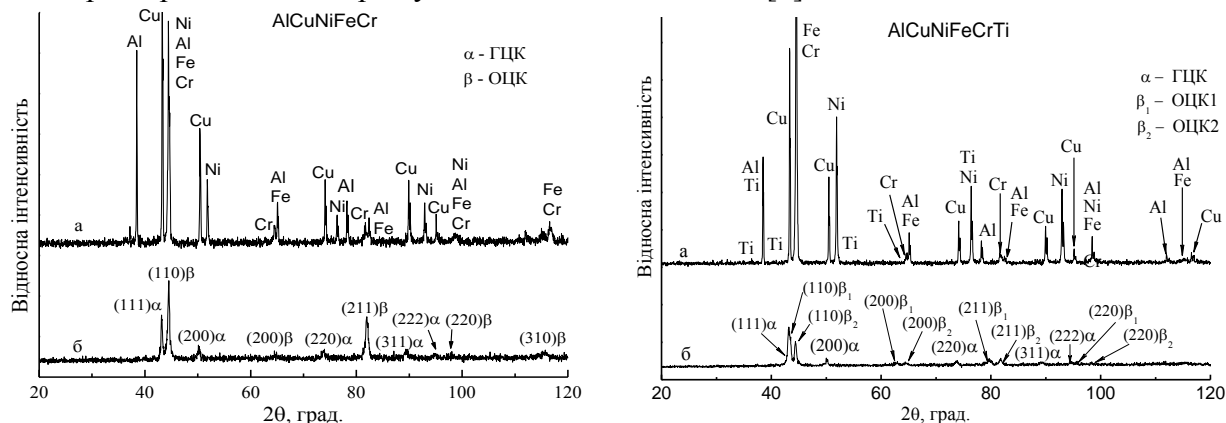


Рис. 1. Дифракційні спектри вихідної суміші порошків (а) та покриттів (б) з AlNiCuFeCr та AlNiCuFeCrTi високоентропійних сплавів, отриманих електронно-променевим наплавленням

Дані про фазовий склад та періоди решіток утворених фаз представлено в табл. 2. AlCuNiFeCr покриття складається переважно з ОЦК твердого розчину та меншої кількості ГЦК твердого розчину, тоді як AlCuNiFeCrTi покриття містить три фази (тверді розчини) –

Таблиця 2.

Фазовий склад та період решітки фаз AlNiCuFeCr і AlNiCuFeCrTi покриттів

Покриття	Фазовий склад		Період решітки, a , нм
	Структура	% мас.	
AlCuNiFeCr	ОЦК	68	0,2882
	ГЦК	32	0,3634
AlCuNiFeCrTi	ОЦК1	59	0,2949
	ОЦК2	31	0,2886
	ГЦК	10	0,3641

дві з ОЦК структурою, які відрізняються періодом решітки, та ГЦК твердий розчин. Збільшення періодів решітки як ОЦК, так і ГЦК твердих розчинів при додаванні до сплаву покриття титану пов'язано з тим, що титан має найбільший атомний радіус з поміж інших компонентів.

AlCuNiFeCr і AlCuNiFeCrTi покриття мають дендритний характер кристалізації, причому на

мікроструктурі (рис. 2) спостерігаються первинні (темно-сіра фаза) та вторинні (світло-сіра

фаза) дендрити. При зіставленні результатів кількісного рентгеноструктурного аналізу (рис. 1, табл. 2) з мікроструктурою (рис. 2), приходимо до висновку, що дендрити (первинні та вторинні) це тверді розчини на основі фаз зі структурами ОЦК і ГЦК в AlCuNiFeCr покритті та ОЦК₁ і ОЦК₂ в AlCuNiFeCrTi покритті відповідно. В просторі між первинними і вторинними дендритами кристалізується найбільш легкоплавка фаза, яка має білий колір.

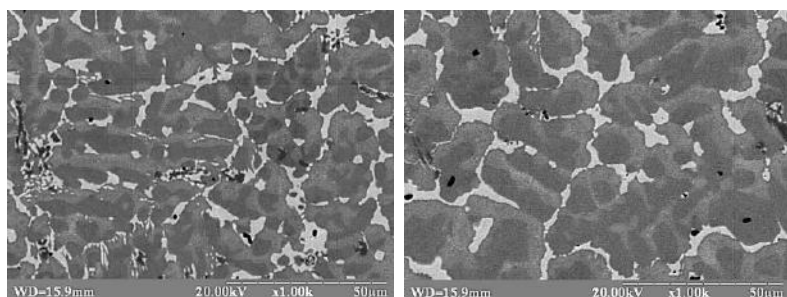


Рис 2. Мікроструктура з AlNiCuFeCr (а) та AlNiCuFeCrTi (б) покриттів ВЕС, отриманих електронно-променевим напалвленням

Аналіз покриттів в рентгенівському випромінюванні показав, що первинні дендрити збагачені хромом та залізом і збіднені нікелем та міддю (табл. 2). В міждендритній області сплавів спостерігається зворотна картина: вона збіднена найбільш тугоплавкими металами (хромом, залізом) і збагачена менш тугоплавкими (нікелем, міддю). Алюміній, незважаючи на його

великий атомний радіус та низьку температуру плавлення, відносно рівномірно входить як в дендрити, так і в міждендритну область (табл. 3). Підвищений вміст найбільш тугоплавких компонентів сплаву в тілі дендриту, а менш тугоплавких в міждендритній області, є свідченням того, що при кристалізації сплавів в першу чергу кристалізується твердий розчин, збагачений більш тугоплавкими елементами. Решта розплаву поступово насичується менш тугоплавкими елементами і їх підвищений вміст спостерігається в міждендритному просторі, який кристалізується при більш низькій температурі. Міждендритна фаза білого кольору сильно збагачена міддю (66,28 % та 70,68 %) і збіднена іншими елементами.

Таблиця 3.

Хімічний склад (% мас.) покриттів з AlCuNiFeCr та AlCuNiFeCrTi ВЕСів

Сплав	Область	Al	Cu	Ni	Fe	Cr	Ti	КВЕ, ел/ат
AlCuNiFeCr	Номінальний	20	20	20	20	20	—	7,6
	Темно-сіра	18,31	7,75	9,3	32,95	31,69	—	6,78
	Світло-сіра	17,12	29,74	28,07	8,96	16,11	—	8,28
	Біла	11,22	66,28	17,9	3,47	1,13	—	9,76
AlCuNiFeCrTi	Номінальний	16,67	16,67	16,67	16,67	16,66	16,66	7,0
	Темно-сіра	12,68	7,13	13,78	21,52	23,69	21,21	6,63
	Світло-сіра	10,64	6,97	13,1	23,96	21,21	24,12	6,55
	Біла	5,66	70,68	6,87	5,52	5,36	5,92	9,63

Розбіжність результатів дослідження мікроструктури (рис. 2 а) та хімічного складу (табл. 3) AlNiCuFeCr покриття, які вказують на формування в покриттях трьох фаз, з результатами рентгенівського фазового аналізу (рис. 1, табл. 2), які виявили лише дві фази (ОЦК та ГЦК твердих розчинів), обумовлена тим, що різниця атомних радіусів вихідних компонентів приводить до значних викривлень кристалічної решітки твердих розчинів про що свідчить аномально низька інтенсивність дифракційних максимумів відносно фону та їх розширення. При дифракційному аналізі максимумами білої та світло-сірої фаз зливаються, оскільки в них переважають компоненти з близькими значеннями атомних радіусів. Відмітною особливістю високоентропійних сплавів є неможливість підтримувати строгий хімічний склад в великому об'ємі матеріалу. У зв'язку з необхідністю підтримувати тип твердого розчину відбувається постійний локальний перерозподіл елементів в кристалічній решітці. Такі істотні коливання в хімічному складі не можуть не відображатися на спотворенні кристалічної решітки, що впливає на фізико-механічні характеристики сплавів.

Вимірювання мікротвердості за товщиною покриттів (рис. 3) показали, що зростання твердості при переході з підкладки до покриття відбувається поступово. Це пояснюється утворенням перехідної зони між підкладкою та AlCuNiFeCr та AlCuNiFeCrTi покриттями, що підтверджується електронно-мікроскопічними дослідженнями, якими виявлено наявність перехідної зони, що містить в собі всі вихідні компоненти з переважаючою концентрацією хрому та заліза. Мікротвердість AlCuNiFeCr покриття становить 5,0 ГПа, а мікротвердість AlCuNiFeCrTi покриття – 7,7 ГПа, що значно перевищує цю характеристику вихідних компонентів порошкових сумішей (рис. 4). Підвищене значення твердості AlCuNiFeCrTi сплаву, порівняно з AlCuNiFeCr сплавом (рис. 3, 4), пояснюється наявністю в ньому титану, який має найбільший атомний радіус серед компонентів та викликає найбільше викривлення кристалічної решітки твердих розчинів, що сприяє зміцненню сплаву.

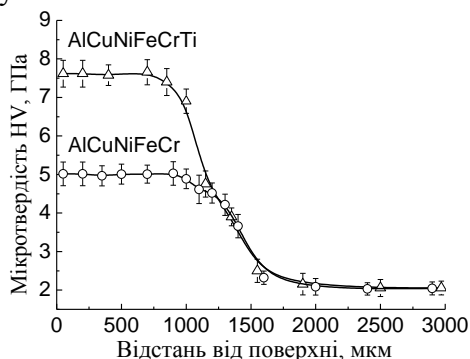


Рис. 3. Зміна мікротвердості HV за товщиною AlNiCuFeCr та AlCuNiFeCrTi покриттів

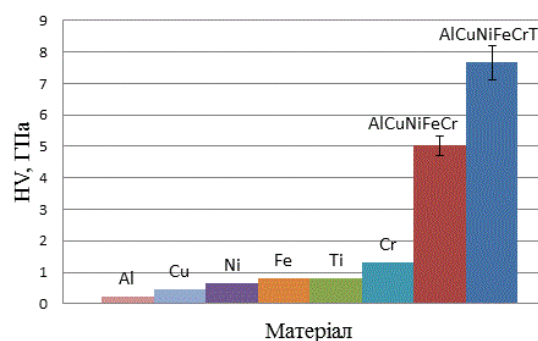


Рис. 4. Мікротвердість HV вихідних компонентів і AlNiCuFeCr та AlNiCuFeCrTi покриттів

На прикладі порошкових сумішей Al-Cu-Ni-Fe-Cr і Al-Cu-Ni-Fe-Cr-Ti систем показана можливість формування електронно-променевим методом покриттів з високоентропійних сплавів, які складаються з твердих розчинів заміщення з ОЦК та ГЦК структурою та містять всі вихідні компоненти. Встановлено, що в покриттях багатокомпонентних сплавів спостерігається дендритний характер кристалізації, а розподіл хімічних елементів в об'ємі сплаву відрізняється від номінального та є істотно неоднорідним. Високі значення мікротвердості покриттів обумовлені переважним формуванням ОЦК твердих розчинів заміщення з сильним спотворенням кристалічної решітки завдяки різниці атомних радіусів елементів (композиційний фактор зміцнення на рівні кристалічної решітки).

ЛІТЕРАТУРА

1. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., and et. al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements; novel alloy design concepts and outcomes // J. Adv. Eng. Mater. - 2004. V. 6, No 5. - P. 299-303.
2. J.W. Yeh, S.K. Chen, J.Y. Gan, and et. al. Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements // J. Metall. Mater. Trans. A. - 2004. - V. 35A, No 8. - P. 2533-2536.
3. Yang X., Zhang Y., Liaw P.K. Microstructure and Compressive Properties of NbTiVTaAl_x High Entropy Alloys // Procedia Engineering. - 2012. - V. 36. - P. 292-298.
4. Yeh J.-W., Chen Y.-L., Lin S.-J. High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation // Materials Science Forum. - 2007. - V. 560. - P. 1 – 9.
5. Pi J.H., Pan Y., Zhang L., Zhang H. Microstructure and property of AlTiCrFeNiCu high-entropy alloy // Alloys and Compounds. - 2011. - 18, No 509. - P. 5641-5645.
6. Guo S., Liu C.T., Phase stability in HEAs: Formation of solid-solution phase or amorphous phase // Progress in Material Science: Materials International. - 2011. - 21. - P. 433-446.
7. А.И. Юркова, В.В. Чернявський, Ю.М. Романенко. Структура та фазовий склад високоентропійного AlCuNiFeTi сплаву, отриманого методом механічного легування // Металознавство та обробка металів. - 2014.- № 4. - С. 11-18.
8. Yeh J.-W., Chang S.-Y., Hong Y.- D., Chen S.-K., Lin S.-J. Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Si alloy systems with multi-principal elements // J. Mater. Chem. Phys. - 2007. - V. 103, No 41. - P. 41 - 46.